

#### Translation of Citation 7

Japanese Patent Public Disclosure No. 134441/96

Japanese Patent Application No. 298076/94

Filed: November 8, 1994

Applicant: Japan Synthetic Rubber Co. Ltd.

Title of Invention: Phosphor Particle

#### Claims

1. Phosphor particles produced by a process comprising, dryblending inorganic dispersible phosphor particles and fluorine-containing vinyl polymer particles, thereby obtaining inorganic dispersible phosphor particles coated with fluorine-containing vinyl polymer.

2. Phosphor particles produced by a process comprising, dryblending inorganic dispersible phosphor particles and fluorine-containing vinyl polymer particles, thereby coating the inorganic dispersible phosphor particles with fluorine-containing vinyl polymer, and then dryblending the resulting particles and ultraviolet light absorbent particles, thereby obtaining the phosphor particles coated with ultraviolet light absorbent.

#### Detailed Description

[0003]

The object of the present invention is to provide phosphor particles having excellent moisture resistance, water resistance, lightfastness, etc. which luminance does not fall by the melanism of the phosphor particles and can maintain necessary properties over a long period of time.

[0006]

Examples of the inorganic dispersible phosphor particles (hereafter referred to as "substrate phosphor particles") used in the present invention include particles of zinc sulfide, zinc sulfide-cadmium sulfide system, zinc oxide and zinc oxide-silicon oxide system. The substrate phosphor particles may be previously doped with various metal ions. In general, there is a tendency that the larger the average diameter ( $R_1$ ) of the substrate phosphor particles is, the lower the luminance of the particles and the longer the lifetime of the particle. Therefore, although the average diameter ( $R_1$ ) of the particles is appropriately selected according to the use, desired properties, etc. of the resulting particles, for example,

the average diameter of the zinc sulfide particles doped with copper ions is usually 10-50  $\mu\text{m}$ , and preferably 20-40  $\mu\text{m}$ . It is desirable for the diameter of the particles to be uniform, and the standard deviation of a diameter distribution is usually not more than  $\pm 40\%$  of the average diameter, and preferably not more than  $\pm 20\%$ . Although the method of preparing the substrate phosphor particles is not limited, examples of the method includes physical granulation methods such as rolling granulation, fluid bed granulation, stirring granulation, grinding granulation, compression granulation, extrusion granulation, melting granulation, mixing granulation, spray cooling granulation, spray drying granulation, precipitation/depositing granulation, freeze-drying granulation, suspension condensation granulation and dropping cooling granulation. Commercially available substrate phosphor particles can be also used.

Citation 7

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-134441

(43) 公開日 平成8年(1996)5月28日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/08	G 9280-4H			
11/00	F 9280-4H			

審査請求 未請求 附求項の数2 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号	特開平8-295076	(71) 出願人	000004178 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22) 出願日	平成6年(1994)11月8日	(72) 発明者	青谷 征二 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
		(72) 発明者	徳辺 政次 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
		(74) 代理人	弁護士 福沢 俊明

(54) 【発明の名称】 蛍光体粒子

(57) 【要約】

【目的】 特に耐湿・耐水性、耐光性等に優れ、蛍光体粒子の黒化により輝度が実質的に低下することなく所要性能を長期にわたり持続しうる蛍光体粒子を提供する。

【構成】 蛍光体粒子は、無機分散型蛍光体粒子とフッ素含有ビニル系ポリマー粒子とを乾式混合して、無機分散型蛍光体粒子をフッ素含有ビニル系ポリマーにより被覆するか、またはその後紫外線吸収剤粒子と乾式混合して、さらに紫外線吸収剤により被覆してなるものである。

(2)

特開平8-134441

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 無機分散型蛍光体粒子とフッ素含有ビニル系ポリマー粒子とを乾式混合することにより、無機分散型蛍光体粒子をフッ素含有ビニル系ポリマーにより被覆してなる蛍光体粒子。

【請求項2】 無機分散型蛍光体粒子とフッ素含有ビニル系ポリマー粒子とを乾式混合して、無機分散型蛍光体粒子をフッ素含有ビニル系ポリマーにより被覆したのち、紫外線吸収剤粒子と乾式混合することにより、さらに紫外線吸収剤により被覆してなる蛍光体粒子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、蛍光体粒子に関わり、さらに詳しくは、耐湿・耐水性、耐光性等に優れた蛍光体粒子に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、微小な蛍光体粒子が、電界発光体（即ちエレクトロルミネッセンス。以下、「EL」と表記する。）として、液晶表示装置のバックライト、蛍光表示装置等の分野で利用されているが、このような蛍光体粒子では、充分な耐湿性、耐水性、耐光性、耐薬品性、耐溶剤性、耐熱性等をバランスよく具備していることが必要であり、そのため、粒子用材料の選択・改質、蛍光体粒子の処理等、さまざまな改良技術が提案されている。例えば、ELに用いられる各種金属イオンをドーブした硫化亜鉛等の蛍光体粒子は、特に高圧印加状態で吸湿し易く、吸湿すると黒化して輝度が低下し、耐用寿命が短くなるため、その表面を耐湿・耐水性化することが重要であり、また蛍光体粒子が絶縁層中の不純物（例えば鉄、ニッケル、クロム等）や透明電極に接触しても、やはり黒化して輝度が低下するという問題がある。特にEL素子を用いた交通標識、車両緊急停止板等の比較的大型の表示装置は、通常、幾つかの単位要素を平面的に離れて製作されるが、各単位要素の境界面から内部に向かって蛍光体粒子が次第に黒化する現象が起きて、表示装置の寿命が短くなり、メンテナンス上の負担が極めて大きいという問題があり、蛍光体粒子の黒化による輝度の低下を極力抑え、該粒子の耐用寿命を長くすることが強く望まれている。そのため、EL素子用蛍光体粒子の表面に耐湿・耐水性保護被膜を形成することが行われているが、このような保護被膜には、用途上、耐光性や耐熱性が必要であり、また加工工程上、耐溶剤性も求められている。従来、蛍光体粒子を被覆する方法としては、いわゆるマイクロカプセル化法が知られており、例えばコアセルベーション法、スプレー乾燥法、流動層コーティング法、重合被覆法等、種々の方法が提案されている。しかしながら、これらの方法では、耐湿・耐水性のみならず、耐光性、耐薬品性、耐溶剤性、耐熱性等が総合的に優れた粒子を得ることが困難であるばかりか、被覆層の耐久性、蛍光体粒子との固着性等も不

2

分で、所要性能を長期にわたり持続することが困難である。一方、特にEL素子用蛍光体粒子の耐湿・耐水性、耐溶剤性等を改良するための被覆方法として、水ガラス、ポリジメチルシロキサン、窒化ほう素、フッロカーボン等で被覆する方法（例えば特開平2-113085号公報参照）、顔料が分散された金属アルコキシド（例えばアルコキシシラン）で被覆する方法（例えば特開昭63-276892号参照）、金属硫化物で被覆する方法（例えば特開平1-239795号公報、特開平1-315989号公報参照）、親水性シリカ粒子で被覆する方法（例えば特開昭63-23987号公報参照）等が提案されている。しかしながら、これらの方法も、特に耐湿・耐水性、耐光性等を含めた総合性能の面で満足できず、さらには蛍光体粒子と被覆層との固着性等も依然として不十分である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、特に耐湿・耐水性、耐光性等に優れ、蛍光体粒子の黒化により輝度が実質的に低下することがなく所要性能を長期にわたり持続しうる蛍光体粒子を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明の要旨は、第一に、無機分散型蛍光体粒子とフッ素含有ビニル系ポリマー粒子とを乾式混合することにより、無機分散型蛍光体粒子をフッ素含有ビニル系ポリマーにより被覆してなる蛍光体粒子（以下、「第1発明」という。）、からなる。

【0005】 本発明の要旨は、第二に、無機分散型蛍光体粒子とフッ素含有ビニル系ポリマー粒子とを乾式混合して、無機分散型蛍光体粒子をフッ素含有ビニル系ポリマーにより被覆したのち、紫外線吸収剤粒子と乾式混合することにより、さらに紫外線吸収剤により被覆してなる蛍光体粒子（以下、「第2発明」という。）、からなる。

【0006】 以下、本発明を詳細に説明する。これにより、本発明の目的、構成および効果が明確になるであろう。

無機分散型蛍光体粒子

第1発明および第2発明において使用される無機分散型蛍光体粒子（以下、「基材蛍光体粒子」という。）としては、例えば硫化亜鉛、硫化亜鉛-硫化カドミウム系、酸化亜鉛、酸化亜鉛-酸化ケイ素系等の粒子を挙げることができる。これらの基材蛍光体粒子には、予め各種金属イオンによるドーピング処理を行なっておくこともできる。このようなドーピングに使用されるイオンとしては、例えば、硫化亜鉛粒子に対して銅イオン、アルミニウムイオン、銀イオン、マンガンイオン等；硫化亜鉛-硫化カドミウム系粒子に対して銅イオン、アルミニウムイオン等；酸化亜鉛に対して亜鉛イオン等；酸化ケイ素系に対してマンガンイオン、ヒ素イオン等を

(3)

特開平8-134441

3

挙げることができ、これらの金属イオンは、通常、塩素塩、臭素塩あるいはヨウ素塩の形で使用される。基材蛍光体粒子は、2種以上の材料を混練・混合後、造粒し、分級したものでもよく、また基材蛍光体粒子の性状は、一般に結晶質であるが、場合により無定形でもよい。さらに、基材蛍光体粒子は中空体あるいは多孔体であってもよい。基材蛍光体粒子は、一般的には、平均粒径( $R_p$ )が大きいほど、強度が低く寿命が長くなる傾向があり、したがって、平均粒径( $R_p$ )は、得られる基材蛍光体粒子の用途、所望の特性等に応じて適宜選定されるが、例えば銅イオンをドーブした酸化亜鉛粒子では、通常、10~50  $\mu\text{m}$ 、好ましくは20~40  $\mu\text{m}$ である。なお、基材蛍光体粒子の形状が非球形である場合、該粒子の平均粒径は、球相当径によるものとする。基材蛍光体粒子の粒径は均一であるほど好ましいが、その粒度分布の標準偏差は、通常、平均粒径の $\pm 40\%$ 以下、好ましくは $\pm 20\%$ 以下である。また、基材蛍光体粒子の形状は、通常、不定形であるが、球形、楕円形、六方晶形などの特定形状をとることもできる。前述したような基材蛍光体粒子の調製方法は、特に限定されるものではなく、例えば転動造粒、流動層造粒、攪拌造粒、解砕・粉砕造粒、圧縮造粒、押出造粒、溶融造粒、混合造粒、噴霧冷却造粒、噴霧乾燥造粒、沈殿・析出造粒、凍結乾燥造粒、懸濁凝集造粒、滴下冷却造粒等の物理的造粒法を、適宜選択して造粒する。また、基材蛍光体粒子として、市販品を使用できるのはいうまでもない。前記基材蛍光体粒子は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0007】フッ素含有ビニル系ポリマー粒子

次に、第1発明および第2発明において使用されるフッ素含有ビニル系ポリマー（以下、「フッ素系ポリマー」という。）としては、例えばフッ化ビニル、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン等のフッ素含有ビニル系モノマーの単独重合体、これらのフッ素含有ビニル系モノマーの2種以上の共重合体等を挙げることができる。これらのフッ素系ポリマーは、基材蛍光体粒子に所要の耐湿・耐水性を付与する成分である。この場合、他の防湿性ポリマー、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート等では、各種表示装置に求められる高度の耐湿・耐水性を確保することができない。特に好ましいフッ素系ポリマーは、単量体組成（モル%）が、通常、0~75/0~85/0~90、好ましくは10~50/20~80/10~25のテトラフルオロエチレン/フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体である。フッ素系ポリマーは、例えば塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、吹込み重合等の適宜の方法によって製造することができる。また、フッ素系ポリマーの分子量は、特に制約されるものではなく、通常、5,000~300,000、好まし

4

くは10,000~150,000である。第1発明および第2発明におけるフッ素系ポリマーは、粒子として使用される。かかるフッ素系ポリマー粒子の平均粒径( $R_p$ )は、基材蛍光体粒子の大きさ、得られる蛍光体粒子の用途等に応じて、適宜選定されるが、通常、3 nm~5  $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.1~1  $\mu\text{m}$ であり、フッ素系ポリマー粒子と基材蛍光体粒子との粒径比( $R_p/R_s$ )は、通常、1/10以下である。なお、フッ素系ポリマー粒子が楕円等の非対称形状を有する場合の粒径は、球相当径によるものとする。この場合、フッ素系ポリマー粒子の平均粒径( $R_p$ )が3 nm未満では、該粒子が凝集し易く、被覆層が不均一となるおそれがあり、また、5  $\mu\text{m}$ を超えると、一般に基材蛍光体粒子に較べてフッ素系ポリマー粒子が大き過ぎ、均一な蛍光体粒子を得ることが困難となる傾向がある。また、フッ素系ポリマー粒子の粒度分布の標準偏差は、通常、平均粒径の $\pm 40\%$ 以下、好ましくは $\pm 20\%$ 以下である。この標準偏差が小さいほど、フッ素系ポリマーが基材蛍光体粒子を均一に被覆することができるが、基材蛍光体粒子の場合より技術的制約は小さい。これは、フッ素系ポリマー粒子の粒度分布が多少広くても、例えば乾式混合による被覆工程において、該粒子を均一に一体化することができ、かつフッ素系ポリマーからなる被覆層の表面を十分平滑化することができるからである。フッ素系ポリマー粒子の形状は、球形状であることが好ましいが、粒度分布の標準偏差と同様、基材蛍光体粒子ほどの制約はなく、またフッ素系ポリマー粒子は、中空体あるいは多孔体であることもできる。前述したようなフッ素系ポリマー粒子の調製方法は、特に限定されるものではなく、例えば基材蛍光体粒子について例示した各種の物理的造粒法や、乳化重合、懸濁重合等の化学的造粒法等を、適宜選択して造粒する。また、フッ素系ポリマー粒子として、市販品を使用できるのはいうまでもない。前記フッ素系ポリマー粒子は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0008】酸化水素吸収剤粒子

第1発明および第2発明においては、例えば基材蛍光体粒子が酸化第一銅をドーブした酸化亜鉛からなる場合、少なくとも該蛍光体粒子表面と接する被覆層中に酸化水素吸収剤粒子を含むことが好ましい。このような酸化水素吸収剤粒子としては、例えば不飽和化合物からなる酸化水素吸収剤を主体とし、場合によりさらに塩基性化合物、吸着剤、乾燥剤、触媒、担体等の補助成分を含有する粒子を挙げることができる。前記不飽和化合物としては、例えば水酸基、アルデヒド基、ケトン基、カルボキシル基、スルホン酸基、アミノ基、エーテル性酸素原子等の極性基を有する不飽和脂肪族化合物；例えばオレイン酸、リノレイン酸、リノール酸等の不飽和脂肪酸やこれらの金属塩；該不飽和脂肪酸のトリグリセライドである動物油または植物油；およびブタジエン、イソプレ

(4)

特開平8-134441

6

ン等の脂肪族共役ジエン系炭化水素やアセチレン等の三  
重結合含有脂肪族炭化水素の(共)重合体あるいは該  
(共)重合体の誘導体を挙げることができ、特にスルホ  
ン酸基を有するポリイソブレンが好ましい。これらの  
不飽和化合物は、単独または2種以上を混合して使用  
することができる。また、前記補助成分のうち、塩基性  
化合物としては、例えばアルカリ金属あるいはアルカリ  
土類金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、有機酸塩等；飽  
和脂肪族アミノ化合物等を挙げることができる。吸着剤  
としては、例えばシリカゲル、活性炭、活性白土、ゼオ  
ライト、バーライト等を挙げることができる。乾燥剤と  
しては、例えば活性アルミナ、無水硫酸カルシウム、シ  
リカゲル、酸化マグネシウム、酸化カルシウム等を挙げ  
ることができる。触媒は、前記酸化水素吸収剤の酸化水  
素吸収速度を増大させるものであり、その例としては、  
遷移金属および/またはその化合物、具体的には鉄、コ  
バルト、ニッケル、クロム、銅等の金属や、これらの硫  
酸塩、塩化物、硝酸塩、有機酸塩や、アミノ化合物等と  
の錯塩等の化合物を挙げることができる。さらに、担体  
は、酸化水素吸収剤に使用される前記各成分を担持およ  
び/または吸収して、酸化水素吸収剤粒子を所定形状に  
維持するとともに、該粒子の酸化水素との接触面積を増  
大させ、酸化水素吸収速度を増大させるものであり、そ  
の例としては、前記吸着剤の粒子を挙げることができ  
る。前記不飽和化合物および補助成分を含有する酸化水  
素吸収剤の市販品には、三菱ガス化学(株)製「RP」  
(登録商標)があり、第1発明および第2発明において  
は、これを粉砕して使用することが好ましい。酸化水素  
吸収剤粒子の平均粒径( $R_p$ )は、小さいほど表面積が広  
くなって好ましいが、通常、 $10\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましく  
は $0.1 \sim 3\text{ }\mu\text{m}$ であり、また酸化水素吸収剤粒子と基  
材蛍光体粒子との粒径比( $R_p/R_f$ )は、通常、 $1/10$ 以  
下である。なお、酸化水素吸収剤粒子が非球形である場  
合の平均粒径は、球相当径によるものとする。この場  
合、紫外線吸収剤粒子の平均粒径( $R_u$ )が $10\text{ nm}$ 未満で  
も $5\text{ }\mu\text{m}$ を超えても、均一な被覆層を形成し難くなり、  
十分な酸化水素吸収能力を発現させることが困難となる傾  
向がある。酸化水素吸収剤粒子の粒度分布の標準偏差  
は、通常、平均粒径の $\pm 40\%$ 以下、好ましくは $\pm 20\%$   
以下である。この標準偏差が小さいほど、該粒子を含  
む被覆層を均一とすることができる。酸化水素吸収剤粒  
子は、球形状であることが好ましいが、場合により非球  
形状をとることもできる。前述したような酸化水素吸  
収剤粒子の調製方法は、特に限定されるものではなく、  
例えば基材蛍光体粒子について例示した各種の物理的造  
粒法等を適宜選択して造粒する。前記酸化水素吸収剤粒  
子は、単独または2種以上を混合して使用することが  
できる。

#### [0008] 紫外線吸収剤粒子

また、第2発明において使用される紫外線吸収剤粒子

は、紫外線(波長約 $400\text{ nm}$ 以下)を有効に吸収、遮  
断して、基材蛍光体粒子に対する紫外線の作用を抑制乃  
至消滅させる粒子であり、無機粒子でも有機粒子でも  
よいが、紫外線遮断性、耐久性等の観点から、無機粒子  
が好ましい。このような無機粒子としては、例えば酸化  
亜鉛、酸化チタン、酸化セリウム等を挙げることができ  
る。紫外線吸収剤粒子の平均粒径( $R_u$ )は、小さいほど表  
面積が広がって好ましいが、通常、 $5\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 、  
好ましくは $10\text{ nm} \sim 0.1\text{ }\mu\text{m}$ であり、また紫外線吸  
収剤粒子と基材蛍光体粒子との粒径比( $R_u/R_f$ )は、通  
常、 $1/10$ 以下である。なお、紫外線吸収剤粒子が非  
球形である場合の平均粒径は、球相当径によるものとし  
る。この場合、紫外線吸収剤粒子の平均粒径( $R_u$ )が $5\text{ nm}$   
未満では、該粒子が凝集し易く、均一な被覆層を形成  
することが困難となる場合があり、また $1\text{ }\mu\text{m}$ を超え  
ると、紫外線吸収剤からなる被覆層の紫外線遮断性が低下  
する傾向がある。紫外線吸収剤粒子の粒度分布の標準偏  
差は、通常、平均粒径の $\pm 40\%$ 以下、好ましくは $\pm 20\%$   
以下である。この標準偏差が小さいほど、紫外線吸  
収剤からなる被覆層を均一とすることができる。紫外線  
吸収剤粒子は、球形状であることが好ましいが、場合によ  
り非球形形状をとることもできる。前述したような紫  
外線吸収剤粒子の調製方法は、特に限定されるものでは  
なく、例えば基材蛍光体粒子について例示した各種の物  
理的造粒法等を、適宜選択して造粒する。また、紫外線  
吸収剤粒子として、市販品を使用できるのはいうまでも  
ない。前記紫外線吸収剤粒子は、単独または2種以上  
を混合して使用することができる。

#### [0010] 蛍光体粒子(I)

第1発明を構成し、また第2発明に使用される蛍光体粒  
子(以下、「蛍光体粒子(I)」という。)は、基材蛍  
光体粒子とフッ素系ポリマー粒子とを乾式混合すること  
により、該蛍光体粒子をフッ素系ポリマーにより被覆  
(以下、この被覆層を「フッ素系被覆層」という。)し  
てなるものである。この場合、フッ素系ポリマーにより  
被覆される基材蛍光体粒子は、予め形成された被覆層を  
有していてもよい。フッ素系被覆層の膜厚は、基材蛍光  
体粒子の平均粒径、蛍光体粒子(I)の所望の大きさ等  
に応じて適宜選定されるが、通常、 $0.1 \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 、好  
ましくは $0.3 \sim 2\text{ }\mu\text{m}$ である。また、蛍光体粒子  
(I)における基材蛍光体粒子とフッ素系ポリマー粒子  
との重量比率は、組合せる平均粒径、フッ素系被覆層の  
所望の膜厚等に応じて適宜選定されるが、基材蛍光体粒  
子100重量部当たり、フッ素系ポリマー粒子が、通  
常、 $1 \sim 100$ 重量部、好ましくは $3 \sim 50$ 重量部であ  
る。このようなフッ素系被覆層を形成する方法として  
は、例えば基材蛍光体粒子とフッ素系ポリマー粒子と  
を、該蛍光体粒子の破砕および変形が実質的に生じな  
い条件下で乾式混合し、各粒子に対して少なくとも圧縮  
力および剪断力を作らせて、該蛍光体粒子上にフッ素

(5)

特開平8-134441

7

系ポリマー粒子を合着、結合させる方法（以下、「乾式被覆法(I)」という。）を挙げることができる。この場合、混合時に、さらに衝撃力および／またはひねり摩擦力を作用させることもでき、特にひねり摩擦力を、圧縮力および剪断力とともに作用させることが好ましい。また、乾式被覆法(I)に際しては、水分が少ない状態（例えば不活性ガス雰囲気中あるいは相対湿度20%以下の乾燥空气中）で混合することが好ましい。乾式被覆法(I)においては、混合を基材蛍光体粒子の破砕および変形が実質的に生じないように行うことにより、該蛍光体粒子が処理過程中元の大きさおよび形状を保持できることとなり、均一な被覆層を有する蛍光体粒子を得ることが可能となる。但し、乾式被覆法(I)においては、基材蛍光体粒子表面の薄層部分のみが変形する場合も、実質的に破砕および変形を起こしていないとみることができ。乾式被覆法(I)において、前記「圧縮力」とは、基材蛍光体粒子およびフッ素系ポリマー粒子が相互にあるいは混合容器壁、攪拌羽根等と押し合うことによって作用する各粒子の半径方向を主成分とする力を意味する。また前記「剪断力」とは、混合空間に存在する粒子層を剪断する力を意味し、例えば攪拌機の攪拌羽根付近や粒子間の速度差が大きい領域で生じる力である。さらに、前記「衝撃力」とは、各粒子が相互にあるいは混合容器壁、攪拌羽根等と衝突することにより短時間に作用する力を意味し、また前記「ひねり摩擦力」とは、例えば2本のロール間隙に存在するフッ素系ポリマー粒子層に対して、ロールの回転速度差およびロール圧力により作用するような摩擦を伴うひねり（ねり）力を意味する。乾式被覆法(I)に採用される具体的な混合方法は、基材蛍光体粒子およびフッ素系ポリマー粒子に対して、少なくとも圧縮力および剪断力を作用できるものであれば、特に限定されるものではない。このような混合方法としては、例えば乳鉢を用いる方法；傾斜円筒型タンブラー、V型タンブラー、二重円錐型タンブラー等の回転容器式固体混合機を用いる方法；リボン型混合機、回転円盤型混合機等の機械攪拌式固体混合機を用いる方法；内部羽根付V型タンブラー、内部羽根付二重円錐型タンブラー等の複合型固体混合機を用いる方法；ニーダーミキサー、インターナルミキサー、ミューラーミキサー、ヘンシェルミキサー、ロールミル等の混練機を用いる方法；タービン型攪拌機、ブルマージン型攪拌機等の機械攪拌機を用いる方法；高速気流による衝撃力またはそれと機械攪拌とを用いる方法等を挙げることができる。これらの混合方法のうち、特に高速気流による衝撃力またはそれと機械攪拌とを用いる混合方法が好ましく、そのための装置としては、例えば（株）森島機械製作所製のハイブリダイザー、ホソカワミクロン（株）製のオンダミル等を挙げることができる。乾式被覆法(I)において、圧縮力および剪断力、あるいは場合により作用する衝撃力および／またはひねり摩擦力の何れが主体的に作

8

用するかは、攪拌速度、混合方式（攪拌羽根、ロール、気流等）等の種々の混合条件が複雑に関連し、一概にはいえないが、圧縮力および剪断力は、例示した混合方法全般において作用する力である。一方、衝撃力は、例えば高速攪拌機や高速気流を使用する場合に有効に作用し、またひねり摩擦力は、例えば2本のロール間や噛み合わせスクリューで混合する場合に有効に作用する。乾式被覆法(I)に際しては、基材蛍光体粒子とフッ素系ポリマー粒子とを同時に、一括してあるいは段階的もしくは連続的に混合槽内に投入しても、基材蛍光体粒子および／またはフッ素系ポリマー粒子の一部を先に投入しておき、残りの粒子を一括してあるいは段階的もしくは連続的に投入しても、さらには基材蛍光体粒子およびフッ素系ポリマー粒子の何れか一方を全量先に投入しておき、他方の粒子を一括してあるいは段階的もしくは連続的に投入してもよいが、基材蛍光体粒子とフッ素系ポリマー粒子とを同時に混合槽内に投入するか、または基材蛍光体粒子を全量先に投入しておき、フッ素系ポリマー粒子を一括してあるいは段階的もしくは連続的に投入することが好ましい。乾式被覆法(I)における混合時には、通常、基材蛍光体粒子はプラス（+）に、またフッ素系ポリマー粒子はマイナス（-）に帯電し、したがって基材蛍光体粒子に対するフッ素系ポリマー粒子の合着、結合が速やかに進行する。この場合、混合系を絶縁下におくことにより、前記各粒子の帯電を促進することもできる。また混合系は、通常、積極的に加熱または冷却しなくてよいが、必要に応じて加熱または冷却してもよい。乾式被覆法(I)における混合時間は、混合温度、攪拌速度、混合方式等の混合条件等に応じて適宜設定されるが、例えば乳鉢を用いる混合方法では、30～120分間程度とすることが好ましい。また他の混合方法における混合時間は、乳鉢の場合より短くても十分であるが、個々の混合方法に応じて調節することが必要である。この場合、適切な混合時間は実験により選定することができる。さらに、混合時の投与動力も混合条件に応じて適宜設定されるが、好適な投与動力も実験により選定することができる。このようにして基材蛍光体粒子とフッ素系ポリマー粒子とを乾式混合することにより、各粒子間の接点、あるいは各粒子と混合容器壁、攪拌羽根等との接点において、瞬間的に例えば100℃前後の高熱が発生して、フッ素系ポリマー粒子の少なくとも一部、あるいはフッ素系ポリマー粒子の少なくとも表面層が、軟化および／または溶融し、軟化および／または溶融した各粒子が、場合により存在する軟化および溶融していないフッ素系ポリマー粒子とともに、均一に一体化するとともに、基材蛍光体粒子表面に強固に合着、結合され、優れた特性を有するフッ素系被覆層が形成されることになる。乾式被覆法(I)は、基本的には前述した工程からなるが、所要のフッ素系被覆層が形成されたのち、このような混合処理をさらに継続して、基材蛍光

9

体粒子表面に形成されたフッ素系被覆層の表面を平滑化することが好ましい。即ち、蛍光体粒子(Ⅰ)は、最外層が耐湿・耐水性に優れたフッ素系被覆層からなるため、それ自体吸湿性が極めて低く、粉粒体としてのハンドリング性の良好なものであるが、フッ素系被覆層表面を平滑化することにより、流動性、ハンドリング性をさらに改善でき、かつハンドリング機器の軽量化、コンパクト化を計ることができ、工業的に極めて有利となる。このような混合処理の継続は、例えば前記乾式被覆法(Ⅱ)における混合と基本的に同様にして実施することができ、その適切な処理条件は、被処理蛍光体粒子(Ⅰ)の表面性状に応じて、実験により適宜設定することができる。このようにして得られる蛍光体粒子(Ⅰ)は、そのフッ素系被覆層の優れた防湿・耐水性に基づき、基材蛍光体粒子に対する例えば空気中の水蒸気、雨水等の水分の影響が有効に遮断される結果、該蛍光体粒子の黒化現象が著しく抑制され、例えばEL素子用蛍光体粒子としての所要の輝度を長期にわたり持続することができる。

[0011]さらに、蛍光体粒子(Ⅰ)は、少なくとも基材蛍光体粒子表面に直接接する被覆層が前記酸化水素吸収剤粒子を含むこともできる。このような蛍光体粒子(Ⅰ)は、例えば①酸化水素吸収剤粒子をフッ素系ポリマー粒子と混合使用して、酸化水素吸収剤粒子を含むフッ素系被覆層(以下、「フッ素系混合被覆層」という。)を形成する方法、②基材蛍光体粒子表面に予め比較的高割合(好ましくは1~10重量%)の酸化水素吸収剤粒子を含むフッ素系被覆層(以下、「フッ素系予備被覆層」という。)を形成したのち、フッ素系被覆層を形成する方法等によって得ることができるが、特に②の方法が好ましい。これら①および②の方法は、基本的に前記乾式被覆法(Ⅱ)と同様にして実施することができる。この場合、酸化水素吸収剤粒子の使用量は、該粒子の種類や平均粒径等に応じて適宜選定されるが、基材蛍光体粒子に対して、通常、0.1~5重量%、好ましくは0.5~3重量%である。②の方法により形成されるフッ素系混合被覆層の膜厚は、酸化水素吸収剤粒子を使用しない蛍光体粒子(Ⅰ)におけるフッ素系被覆層の場合と同一である。また、②の方法により形成されるフッ素系予備被覆層の膜厚は、基材蛍光体粒子の平均粒径、蛍光体粒子(Ⅰ)の用途等に応じて適宜選定されるが、通常、50nm~1μm、好ましくは0.1~0.5μmであり、該フッ素系予備被覆層上のフッ素系被覆層の膜厚は、酸化水素吸収剤粒子を使用しない蛍光体粒子(Ⅰ)について示したフッ素系被覆層の膜厚の範囲内で、該フッ素系予備被覆層の膜厚に応じて適宜選定される。このような基材蛍光体粒子表面に直接接する被覆層が酸化水素吸収剤粒子を含む蛍光体粒子(Ⅰ)は、該被覆層の酸化水素吸収効果に基づき、例えば酸化亜鉛と水分との反応により生成される酸化水素の作用による基

(6)

特開平8-134441

10

材蛍光体粒子の黒化現象が特に有効に抑制されると考えられ、フッ素系ポリマーを主体とするフッ素系混合被覆層あるいはフッ素系被覆層の優れた耐湿・耐水作用と相まって、例えばEL素子用蛍光体粒子としての所要の輝度をより長期にわたり持続することができ、第1発明の蛍光体粒子(Ⅰ)の平均粒径は、通常、10~60μm、好ましくは20~50μmである。第1発明の蛍光体粒子(Ⅰ)は、例えば水中に分散して超音波を当てても、各被覆層が堅固に固着、結合しており、例えばEL素子の製造時や長期使用中にも、これらの被覆層が剥離したり脱落することがなく、所要性能を常に安定して発揮することができる。

[0012]ここで、第1発明における好ましい蛍光体粒子(Ⅰ)を、より具体的に下記に例示する。即ち、好ましい蛍光体粒子(Ⅰ)は、(イ)基材蛍光体粒子が平均粒径20~40μmで粒度分布の標準偏差が平均粒径の±20%以下の酸化亜鉛等の粒子からなり、フッ素系ポリマーが単量体組成(モル%)0~50/20~80/10~35のテトラフルオロエチレン/フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体からなり、フッ素系被覆層の膜厚が0.3~2μmである平均粒径20~44μmの粒子であり、特に好ましい蛍光体粒子(Ⅰ)は、(ロ)基材蛍光体粒子が平均粒径20~40μmで粒度分布の標準偏差が平均粒径の±20%以下の酸化亜鉛等の粒子からなり、酸化水素吸収剤がスルホン酸塩基を有するポリイソブレンからなり、フッ素系ポリマーが単量体組成(モル%)0~50/20~80/10~25のテトラフルオロエチレン/フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体からなり、1~10重量%の酸化水素吸収剤を含むフッ素系予備被覆層の膜厚が0.1~0.5μm、フッ素系被覆層の膜厚が0.3~2μmである平均粒径20~44μmの粒子である。

#### [0013] 蛍光体粒子(Ⅱ)

次に、第2発明の蛍光体粒子(以下、「蛍光体粒子(Ⅱ)」という。)は、第1発明の蛍光体粒子(Ⅰ)、好ましくは基材蛍光体粒子表面に直接接する被覆層が酸化水素吸収剤粒子を含む蛍光体粒子(Ⅰ)と、紫外線吸収剤粒子とを、乾式混合することにより、蛍光体粒子(Ⅰ)をさらに紫外線吸収剤により被覆(以下、この被覆層を「紫外線吸収性被覆層」という。)してなるものである。蛍光体粒子(Ⅱ)における紫外線吸収剤粒子の使用量は、蛍光体粒子(Ⅰ)の大きさ、蛍光体粒子(Ⅰ)の用途等に応じて適宜選定されるが、基材蛍光体粒子に対して、通常、0.05~3重量%、好ましくは0.1~1重量%である。紫外線吸収性被覆層を形成する方法としては、例えば蛍光体粒子(Ⅰ)と紫外線吸収剤粒子とを、蛍光体粒子(Ⅰ)の破砕および変形が実質的に生じしない条件下で混合し、各粒子に対して少なくとも圧縮力および剪断力が作用させて、蛍光体粒子



11

(1) のフッ素系混合被覆層あるいはフッ素系被覆層上に、紫外線吸収剤粒子を含養、結合させる方法（以下、「乾式被覆法(II)」という。）を挙げることができる。この場合、混合時に、さらに衝撃力および／またはひねり原動力を作用させることもでき、特にひねり原動力を、圧縮力および剪断力とともに作用させることが好ましい。乾式被覆法(II)において、混合を蛍光体粒子

(I) の破砕および変形が実質的に生じないように行うことにより、蛍光体粒子(I) が処理過程で元の大きさおよび形状を保持できることとなり、均一な蛍光体粒子(II) を得ることが可能となる。但し、蛍光体粒子

(I) 表面の薄層部分のみが変形する場合も、実質的に破砕および変形を起していないとみなすことができる。

このような乾式被覆法(II)は、基本的に前記乾式被覆法(I)と同様にして実施することができる。紫外線吸収性被覆層における紫外線吸収剤粒子は、乾式被覆法(II)の具体的処理条件により、③蛍光体粒子(I) の最外層に位置するフッ素系混合被覆層あるいはフッ素系被覆層上に付着した状態、④これらの被覆層中に一部埋没した状態、あるいは⑤これらの被覆層中に完全に埋没した状態の少なくとも1つの存在状態をとりうるものであり、個々の蛍光体粒子(II) における紫外線吸収剤粒子の存在状態は、実験により適宜選択することができる。蛍光体粒子(II) においては、前記③および④の存在状態が好ましく、特に④の存在状態が好ましい。即ち、紫外線吸収剤粒子が最外層に位置する被覆層外に少なくとも一部突出している方が、蛍光体粒子(II) の流動性が高く、工業的に有利となり、また紫外線吸収剤粒子が最外層に位置する被覆層中に少なくとも一部埋没している方が、該粒子が該被覆層に強固に固着、結合されることになる。このようにして得られる蛍光体粒子(II) は、フッ素系混合被覆層あるいはフッ素系被覆層の耐湿・耐水能と紫外線吸収性被覆層の紫外線遮断能とに基づき、基材蛍光体粒子に対する水分および紫外線の作用がいずれも実質的に遮断される結果、これらの作用による基材蛍光体粒子の黒化現象を極めて有効に抑制することができ、EL素子用蛍光体粒子としての所要の輝度を特に長期にわたり持続することができる。さらに、第2発明の好ましい態様においては、硫化水素吸収剤粒子を含むフッ素系予備被覆層による硫化水素吸収作用も寄与し、さらに長寿命化が達成される。第2発明の蛍光体粒子(II) の平均粒径は、第1発明の蛍光体粒子(I) の平均粒径と実質的に同じである。第2発明の蛍光体粒子(II) は、例えば水中に分散して超音波を当てても、各被覆層が強固に固着、結合しており、例えばEL素子の製造時や長期使用中にも、各被覆層が剥離したり脱落することがなく、所要性能を常に安定して発揮することができる。

【0014】ここで、第2発明における好ましい蛍光体粒子(II) を、より具体的に下記に例示する。即ち、好ましい蛍光体粒子(II) は、(ハ) 基材蛍光体粒子が平

(7)

特開平8-134441

12

均粒径20~40  $\mu\text{m}$  で粒度分布の標準偏差が平均粒径の $\pm 20\%$ 以下の硫化亜鉛等の粒子からなり、フッ素系ポリマーが単量体組成（モル%）0~50/20~80/10~25のテトラフルオロエチレン/フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体からなり、紫外線吸収剤粒子が未処理酸化亜鉛等の粒子に対して0.1~1重量%の酸化亜鉛等の粒子からなり、フッ素系混合被覆層あるいはフッ素系被覆層の膜厚が0.3~2  $\mu\text{m}$  である平均粒径20~44  $\mu\text{m}$  の粒子である。

#### 【0015】 蛍光体粒子の用途

本発明の蛍光体粒子(I) および蛍光体粒子(II) は、特にEL素子用蛍光体粒子として有用であり、例えば交通標識、車両緊急停止板等の屋外で使用される蛍光表示装置や、液晶表示装置のバックライト、各種機器用の蛍光表示装置等において、極めて好適に使用することができる。次に、本発明の蛍光体粒子(I) および蛍光体粒子(II) の主要な用途の1つであるEL素子の作製法を具体的に説明する。即ち、例えばチタン酸バリウムを、シアノエチルセルロース等のバインダー中に分散してペーストを調製し、該ペーストを銅、アルミニウム等の平面電極面上にスクリーン印刷等により印刷して、反射絶縁層を形成する。この反射絶縁層の上に、蛍光体粒子(I) あるいは蛍光体粒子(II) をシアノエチルセルロース等のバインダー中に分散したペーストを、スクリーン印刷等により印刷して、発光層を形成し、さらにその上に透明電極を形成する。この透明電極としては、例えば酸化インジウム、酸化錫、酸化アンチモン等の透明電極薄膜や、これらの薄膜をポリエステル等の透明フィルム下面に積層したものを使用する。その後、各電極に端子を取り付けることにより、EL素子が得られる。このEL素子には、さらに遮水性透明フィルム、防湿性透明フィルム等でカバーしてもよい。なお、本発明の蛍光体粒子(I) および蛍光体粒子(II) の製造に採用される前記乾式被覆法(I) および乾式被覆法(II) は、防水・撥水性、耐光性、酸素遮断性等が望まれる他の粒子に対する被覆にも応用することができる。このような他の粒子の例としては、特に導電性粒子、磁性粒子、液晶ディスプレイ用スプレー等の電子材料のほか、触媒用担体、カラム充填材、現像液用キャリアー、診断薬用担体、細胞培養用担体や、塗料、樹脂、ゴム等に対する粒状添加剤等が挙げられる。

#### 【0016】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。

#### 実施例1

平均粒径35  $\mu\text{m}$  で粒度分布の標準偏差が平均粒径の $\pm 20\%$ である硫化亜鉛（酸化第一銅をドーピングしたもの）からなる蛍光体粒子100gと、平均粒径0.5  $\mu\text{m}$  で粒度分布の標準偏差が平均粒径の $\pm 15\%$ であるテ

(8)

特開平8-194441

13

トラフルオロエチレン/フッ化ビニリデン/ヘキサフル  
 オロプロピレン共重合体(モル% = 30/50/20、  
 分子量約7万)微粉末5gとを、(株)奈良機械製作所  
 製のハイブリダイゼーションシステムのOMダイザー  
 で、3分間混合して、オーダードミックスチャーを形成  
 させた。このオーダードミックスチャーを、前記ハイブ  
 リダイゼーションシステムのハイブリダイザーで10分  
 間混合して、前記共重合体微粒子を前記蛍光体粒子表面  
 に含着、結合させたのち、さらに15分間混合処理を継  
 続して表面を平滑化させて、蛍光体粒子(I)を得た。  
 この粒子を蛍光体粒子(Ia)とする。蛍光体粒子(Ia)は、  
 前記共重合体微粒子が溶融、一体化することによって、  
 前記蛍光体粒子表面がフッ系系被覆層で均一かつ平滑に  
 覆われたものであり、その平均粒径は約3.7μmであ  
 った。また、蛍光体粒子(Ia)の粒度分布は、混合処理前の  
 蛍光体粒子と変わらなかった。得られた蛍光体粒子(Ia)  
 を用いてEL素子を作製し、60℃、相対湿度90%の  
 湿熱条件下で300時間保持した。次いで、100V、  
 400Hzで120時間%発光させて輝度を測定したとこ  
 ろ、前記湿熱処理前の蛍光体粒子(Ia)の50%であり、  
 未処理蛍光体粒子について同一条件で測定した輝度保持  
 率10%に対して著しく向上しており、蛍光体粒子(Ia)  
 は優れた耐湿・耐水性を有していた。また、蛍光体粒子  
 (Ia)を用いてEL素子を作製し、屋外に放置して発光さ  
 せたが、12ヶ月経過後も黒化現象が全く認められな  
 かった。

## 【0017】実施例2

平均粒径3.5μmで粒度分布の標準偏差が平均粒径の±  
 20%である硫化亜鉛粒子(塩化第一銅をドーブしたもの)  
 からなる蛍光体粒子100g、平均粒径0.5μm  
 で粒度分布の標準偏差が平均粒径の±15%であるテ  
 ラフルオロエチレン/フッ化ビニリデン/ヘキサフル  
 オロプロピレン共重合体(モル% = 30/50/20、分  
 子量約7万)微粉末2g、および平均粒径2μmで粒  
 度分布の標準偏差が平均粒径の±25%である硫化水素吸  
 収剤(三菱ガス化学(株)製RP)微粉末1gを、  
 (株)奈良機械製作所製のハイブリダイゼーションシ  
 ステムのOMダイザーで、5分間混合処理して、オー  
 ダーミックスチャーを形成させた。このオーダーミク  
 スチャーを、前記ハイブリダイゼーションシステムのハ  
 イブリダイザーで10分間混合して、前記各微粒子を前  
 記蛍光体粒子表面に含着、結合させたのち、さらに15  
 分間混合処理を継続して表面を平滑化させて、硫化水素  
 吸収剤微粒子を含むフッ系系予備被覆層を有する蛍光  
 体粒子を得た。その後、さらに前記共重合体微粉末3gを  
 追加して、前記OMダイザーで、5分間混合処理して、  
 オーダーミックスチャーを形成させた。このオーダー  
 ミックスチャーを、前記ハイブリダイザーで10分間  
 混合して、該共重合体微粒子を、前記フッ系系予備被  
 覆層上に含着、結合させたのち、さらに15分間混合処理

14

を継続して表面を平滑化させて、蛍光体粒子(II)を得  
 た。この粒子を蛍光体粒子(IIb)とする。蛍光体粒子(IIb)  
 は、前記共重合体微粒子が溶融、一体化することによ  
 って、前記フッ系系予備被覆層表面がフッ系系被覆層で均  
 一かつ平滑に覆われたものであり、その平均粒径は約3  
 7μmであった。また、被覆蛍光体粒子(IIb)の粒度分布  
 は、混合処理前の蛍光体粒子と変わらなかった。得られ  
 た蛍光体粒子(IIb)について、実施例1と同様に測定  
 した湿熱処理後の輝度は、湿熱処理前の蛍光体粒子(IIb)  
 の65%であり、未処理蛍光体粒子の輝度保持率10%  
 に対して著しく向上しており、蛍光体粒子(IIb)は優れた  
 耐湿・耐水性を有していた。また、蛍光体粒子(IIb)を屋  
 外に放置したが、12ヶ月経過後も黒化現象が全く認め  
 られなかった。

## 【0018】実施例3

実施例1で得た蛍光体粒子(Ia)100gと、平均粒径1  
 5nmの酸化チタン(紫外線吸収剤)微粉末1gとを、  
 (株)奈良機械製作所製のハイブリダイゼーションシ  
 ステムのOMダイザーで、1分間混合処理して、オー  
 ダーミックスチャーを形成させた。このオーダーミク  
 スチャーを、前記ハイブリダイゼーションシステムのハ  
 イブリダイザーで5分間混合して、前記酸化チタン微粒  
 子を蛍光体粒子(Ia)表面に含着、結合させて、蛍光体粒  
 子(II)を得た。この粒子を蛍光体粒子(IIa)という。  
 蛍光体粒子(IIa)は、蛍光体粒子(Ia)のフッ系系被覆層  
 表面が酸化チタン微粒子からなる被覆層により均一に覆  
 われたものであり、その平均粒径は約3.7μmであ  
 った。また、蛍光体粒子(IIa)の粒度分布は、混合処理前  
 の蛍光体粒子(Ia)と変わらず、狭い粒度分布を有してい  
 た。得られた蛍光体粒子(IIa)について、実施例1と同  
 様に測定した湿熱処理後の輝度は、湿熱処理前の蛍  
 光体粒子(Ia)の80%であり、未処理蛍光体粒子の輝度  
 保持率10%に対して著しく向上しており、蛍光体粒子  
 (IIa)は優れた耐湿・耐水性を有していた。また、蛍  
 光体粒子(IIa)を屋外に放置したが、12ヶ月経過後も黒  
 化現象が全く認められなかった。

## 【0019】実施例4

蛍光体粒子(Ia)の代わりに、実施例2で得た蛍光体粒  
 子(IIb)を用いた以外は、実施例3と同様に、蛍光体粒  
 子(II)を得た。この粒子を蛍光体粒子(IIb)という。蛍  
 光体粒子(IIb)は、蛍光体粒子(IIb)のフッ系系被覆層表  
 面が酸化チタン微粒子からなる被覆層により均一に覆わ  
 れたものであり、その平均粒径は約3.7μmであった。ま  
 た、蛍光体粒子(IIb)の粒度分布は、混合処理前の蛍  
 光体粒子(IIb)と変わらなかった。得られた蛍光体粒子(II  
 b)について、実施例1と同様に測定した湿熱処理  
 後の輝度は、湿熱処理前の蛍光体粒子(IIb)の70%であ  
 り、未処理蛍光体粒子の輝度保持率10%に対して著し  
 く向上しており、蛍光体粒子(IIb)は優れた耐湿・耐水  
 性を有していた。また、蛍光体粒子(IIb)を屋外に放置

15

したが、12ヶ月経過後も黒化現象が全く認められなかった。

【0020】

【発明の効果】本発明の蛍光体粒子(I)は、耐湿・耐水性が極めて優れるとともに、耐光性にも優れ、また本発明の蛍光体粒子(II)は極めて耐湿・耐水性および耐\*

(9)

特開平8-134441

16

\* 光性が優れている。しかも、これらの蛍光体粒子は、各被覆層が強固に固着しており、また耐薬品性、耐溶剤性、酸素遮断性、耐熱性等も良好である。したがって、本発明の蛍光体粒子(I)および蛍光体粒子(II)は、特にEL素子用蛍光体粒子として極めて好適に使用することができる。

【手続補正書】

【提出日】平成6年12月8日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。

実施例1

平均粒径3.5μmで粒度分布の標準偏差が平均粒径の±20%である酸化亜鉛(塩化第一銅をドーピングしたもの)からなる蛍光体粒子100gと、平均粒径0.5μmで粒度分布の標準偏差が平均粒径の±15%であるテトラフルオロエチレン/フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体(モル% = 30/50/20、分子量約7万)微粉末5gとを、(株)奈良機械製作所製のハイブリダイゼーションシステムのOMダイザーで、3分間混合して、オーダードミックスチャーを形成させた。このオーダードミックスチャーを、前記ハイブリダイゼーションシステムのハイブリダイザーで10分間混合して、前記共重合体微粒子を前記蛍光体粒子表面に合着、結合させたのち、さらに15分間混合処理を継続して表面を平滑化させて、蛍光体粒子(I)を得た。この粒子を蛍光体粒子(Ia)とする。蛍光体粒子(Ia)は、前記共重合体微粒子が溶融、一体化することによって、前記蛍光体粒子表面がフッ素系被覆層で均一かつ平滑に覆われたものであり、その平均粒径は約3.7μmであった。また、蛍光体粒子(Ia)の粒度分布は、混合処理前の蛍光体粒子と変わらなかった。得られた蛍光体粒子(Ia)を用いてEL素子を作製し、80℃、相対湿度90%の湿熱条件下で300時間保持した。次いで、100V、400Hzで120時間発光させて輝度を測定したところ、前記湿熱処理前の蛍光体粒子(Ia)の50%であり、未処理蛍光体粒子について同一条件下で測定した輝度保持率10%に対して著しく向上しており、蛍光体粒子(Ia)は優れた耐湿・耐水性を有していた。また、蛍光体粒子(Ia)を用いてEL素子を作製し、屋外に放置して発光させたが、12ヶ月経過後も黒化現象が認められなかった。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】実施例2

平均粒径3.5μmで粒度分布の標準偏差が平均粒径の±20%である酸化亜鉛粒子(塩化第一銅をドーピングしたもの)からなる蛍光体粒子100g、平均粒径0.5μmで粒度分布の標準偏差が平均粒径の±15%であるテトラフルオロエチレン/フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体(モル% = 30/50/20、分子量約7万)微粉末2g、および平均粒径2μmで粒度分布の標準偏差が平均粒径の±25%である酸化水素吸収剤(三菱ガス化学(株)製RP)微粉末1gを、

(株)奈良機械製作所製のハイブリダイゼーションシステムのOMダイザーで、5分間混合処理して、オーダードミックスチャーを形成させた。このオーダードミックスチャーを、前記ハイブリダイゼーションシステムのハイブリダイザーで10分間混合して、前記各微粒子を前記蛍光体粒子表面に合着、結合させたのち、さらに15分間混合処理を継続して表面を平滑化させて、酸化水素吸収剤微粒子を含むフッ素系予備被覆層を有する蛍光体粒子を得た。その後、さらに前記共重合体微粉末3gを追加して、前記OMダイザーで、5分間混合処理して、オーダードミックスチャーを形成させた。このオーダードミックスチャーを、前記ハイブリダイザーで10分間混合して、前記共重合体微粒子を、前記フッ素系予備被覆層上に合着、結合させたのち、さらに15分間混合処理を継続して表面を平滑化させて、蛍光体粒子(I)を得た。この粒子を蛍光体粒子(Ib)とする。蛍光体粒子(Ib)は、前記共重合体微粒子が溶融、一体化することによって、前記フッ素系予備被覆層表面がフッ素系被覆層で均一かつ平滑に覆われたものであり、その平均粒径は約3.7μmであった。また、被覆蛍光体粒子(Ib)の粒度分布は、混合処理前の蛍光体粒子と変わらなかった。得られた蛍光体粒子(Ib)について、実施例1と同様にして測定した湿熱処理後の輝度は、湿熱処理前の蛍光体粒子(Ib)の65%であり、未処理蛍光体粒子の輝度保持率10%に対して著しく向上しており、蛍光体粒子(Ib)は優れた耐湿・耐水性を有してい

(10)

特開平8-134441

た。また、蛍光体粒子(1b)を屋外に放置したが、12ヶ月経過後も黒化現象が認められなかった。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】実施例3

実施例1で得た蛍光体粒子(1a)100gと、平均粒径15nmの酸化チタン(紫外線吸収剤)微粉末1gとを、(株)奈良機械製作所製のハイブリダイゼーションシステムのOMダイザーで、1分間混合処理して、オーダードミックスチャーを形成させた。このオーダードミックスチャーを、前記ハイブリダイゼーションシステムのハイブリダイザーで5分間混合して、前記酸化チタン微粒子を蛍光体粒子(1a)表面に合着、結合させて、蛍光体粒子(11)を得た。この粒子を蛍光体粒子(11a)という。蛍光体粒子(11a)は、蛍光体粒子(1a)のフッ素系被覆層表面が酸化チタン微粒子からなる被覆層により均一に覆われたものであり、その平均粒径は約37μmであった。また、蛍光体粒子(11a)の粒度分布は、混合処理前の蛍光体粒子(1a)と変わらず、狭い粒度分布を有していた。得られた蛍光体粒子(11a)について、実施例1と同様にして測定した湿熱処理後の輝度は、湿熱処理前の蛍光体粒子(1a)の80%であり、未処理蛍光体粒子の輝度保持率1

0%に対して著しく向上しており、蛍光体粒子(11a)は優れた耐湿・耐水性を有していた。また、蛍光体粒子(11a)を屋外に放置したが、12ヶ月経過後も黒化現象が認められなかった。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】実施例4

蛍光体粒子(1a)の代わりに、実施例2で得た蛍光体粒子(1b)を用いた以外は、実施例3と同様にして、蛍光体粒子(11)を得た。この粒子を蛍光体粒子(11b)という。蛍光体粒子(11b)は、蛍光体粒子(1b)のフッ素系被覆層表面が酸化チタン微粒子からなる被覆層により均一に覆われたものであり、その平均粒径は約37μmであった。また、蛍光体粒子(11b)の粒度分布は、混合処理前の蛍光体粒子(1b)と変わらなかった。得られた蛍光体粒子(11b)について、実施例1と同様にして測定した湿熱処理後の輝度は、湿熱処理前の蛍光体粒子(1b)の70%であり、未処理蛍光体粒子の輝度保持率10%に対して著しく向上しており、蛍光体粒子(11b)は優れた耐湿・耐水性を有していた。また、蛍光体粒子(11b)を屋外に放置したが、12ヶ月経過後も黒化現象が認められなかった。